

S



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 251 111
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87108938.9

(51) Int. Cl.³: **C 07 C 45/54**
C 07 C 49/395, C 07 C 49/40-
3
C 07 C 49/413

(22) Anmeldetag: 23.06.87

(30) Priorität: 01.07.86 DE 3622012

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
 Carl-Bosch-Strasse 38
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

(40) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 07.01.88 Patentblatt 88/1

(72) Erfinder: Decker, Martin, Dr.
 Maria-Stuart-Strasse 21
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

(44) Benannte Vertragsstaaten:
 BE DE FR GB IT NL

(72) Erfinder: Fischer, Rolf, Dr.
 Bergstrasse 98
 D-6900 Heidelberg(DE)

(72) Erfinder: Franzischka, Wolfgang, Dr.
 Flomersheimer Strasse 36
 D-6710 Frankenthal(DE)

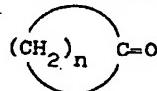
(72) Erfinder: Kummer, Rudolf, Dr.
 Kreuzstrasse 6
 D-6710 Frankenthal(DE)

(72) Erfinder: Schneider, Heinz-Walter, Dr.
 Brueseler Ring 43
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Vagt, Uwe, Dr.
 Paul-Neumann-Strasse 44
 D-6720 Speyer(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung zyklischer Ketone.

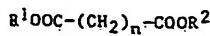
(55) Verfahren zur Herstellung zyklischer Ketone der Formel



I,

A2**111****251****0****EP**

in der n eine ganze Zahl von 4 bis 6 bedeutet, durch Umsetzung aliphatischer Dicarbonsäureester der Formel



II,

in der n die obengenannte Bedeutung hat, R¹ und R² für Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylreste stehen und R² zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann, bei Temperaturen von 150 bis 450°C an festen oxidischen Katalysatoren.

Verfahren zur Herstellung zyklischer Ketone

025111

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung zyklischer Ketone durch Umsetzung aliphatischer Dicarbonsäureester an festen, oxidischen

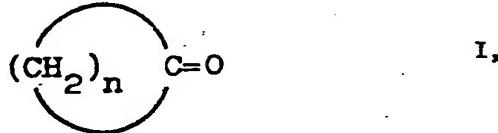
05 Katalysatoren in der Gas- oder Flüssigphase.

Bekanntlich läßt sich Cyclopentanon durch Erhitzen von Adipinsäure in Gegenwart von katalytischen Mengen Schwermetallsalzen in der Flüssigphase herstellen. Als Metalle werden hierbei z.B. Barium oder Thorium verwendet
10 (siehe z.B.: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band VII/2a, Teil 1, Seiten 637-639 (1973). Diese Methode hat den Nachteil, daß bei den erforderlichen hohen Temperaturen Korrosionsprobleme auftreten und Schwermetalle benötigt werden.

15 Es war deshalb nach einem wirtschaftlich attraktiven und technisch einfache durchführbaren Verfahren zur Herstellung cyclischer Ketone, wie Cyclopentanon zu suchen.

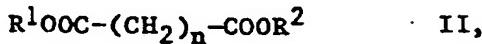
Nach dem neuen Verfahren, das diese Anforderungen erfüllt, stellt man

20 zyklische Ketone der Formel



25

in der n eine ganze Zahl von 4 bis 6 bedeutet, dadurch her, daß man aliphatische Dicarbonsäureester der Formel



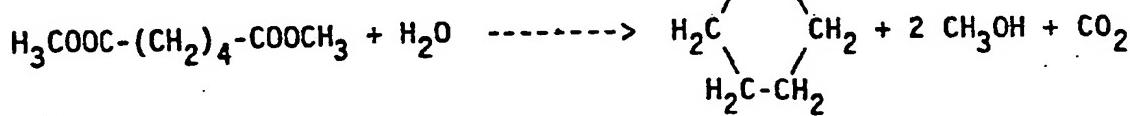
30

in der n die obengenannte Bedeutung hat und R¹ und R² für Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylreste mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, Aralkyl- oder Arylreste stehen und R² zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann, bei Temperaturen von 150 bis 450°C an festen oxidischen

35 Katalysatoren umsetzt.

Die erfindungsgemäße Reaktion läßt sich z.B. für die Umsetzung von Adipinsäuredimethylester zu Cyclopentanon durch die folgende Reaktionsgleichung darstellen:

40



Es war bekannt, Adipinsäureester mit Hilfe stöchiometrischer Mengen starker Basen, wie Natriumalkoholaten oder Natriumamiden über das Reaktionszwischenprodukt Cyclopentanon-2-carbonsäureester in zwei Stufen in Cyclopentanon zu überführen (Dieckmann-Kondensation, s. Houben Weyl;

05 Methoden der organischen Chemie, Band VIII, S. 574 (1952). Hierbei sind drei Verfahrensschritte (Kondensation, Neutralisation, Verseifung und Decarboxylierung) notwendig. Darüber hinaus muß die verwendete Base neutralisiert werden, so daß ein erheblicher Zwangsanfall an Neutral-

10 Ketone, wie Cyclopentanon nach dem erfundungsgemäßen Verfahren einstufig und dazu noch mit hohen Ausbeuten erhält.

Die als Ausgangsstoffe benötigten Ester der Formel II sind aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Mono- oder Diester der entsprechenden Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Pimelinsäure oder Kork-

15 säure. Beispielhaft seien folgende Reste R¹ und R² genannt: Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Nonyl-, Dodecyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl- oder Benzylreste.

20 Beispielsweise können folgende Ester als Ausgangsstoffe verwendet werden: Adipinsäuredimethylester, Adipinsäuremonomethylester, Adipinsäurediethyl-ester, Adipinsäuredibutylester, Adipinsäuredicyclohexylester, Adipinsäuredibenzylester, 1,7-Heptandisäuredimethylester, 1,7-Heptandisäurediethyl-ester, 1,7-Heptandisäuremonomethylester, 1,7-Heptandisäuredibutyl-ester, 1,7-Heptandisäuredicyclohexylester, 1,7-Heptandisäuredibenzyl-ester, 1,8-Octandisäuredimethylester, 1,8-Octandisäurediethyl-ester, 1,8-Octandisäuremonomethylester, 1,8-Octandisäuredibutylester, 1,8-Octandisäuredicyclohexylester und 1,8-Octandisäuredibenzylester.

30 Als Katalysatoren verwendet man feste oxidische Katalysatoren. Das sind z.B. Oxide von Elementen der I. bis V. Hauptgruppe, der I. bis VIII. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente oder Oxide der Seltenen Erdmetalle oder Gemische der genannten Oxide. So sind beispielsweise Erdalkalioxide, wie Magnesiumoxid, Calciumoxid, Bariumoxid, weiterhin

35 Bortrioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, z.B. in Form von Kieselgel, Kieselgur oder Quarz, ferner Zinndioxid, Bismutoxid, Kupferoxid, Zink-oxid, Lanthanoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Vanadiumoxide, Chromoxide, Molybdänoxide, Wolframoxide, Manganoxide, Eisenoxide, Cerioxide, Neodymoxide oder Gemische derartiger Oxide geeignet. Die Katalysatoren

40 können noch durch Aufbringen von Zusätzen, wie Säuren (z.B. Phosphorsäure) oder Basen (z.B. Natriumhydroxid) modifiziert werden. Bevorzugt sind Magnesiumoxid, Bortrioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zinkoxid, Titandioxid oder deren Gemische, von denen Aluminiumoxid-Katalysatoren ganz besonders geeignet sind.

Es ist zwar möglich, die erfindungsgemäße Umsetzung ohne Zusatz von Wasser durchzuführen, allerdings wird durch die Zugabe von Wasser eine bemerkenswerte Erhöhung von Selektivität und Standzeit erreicht. Das Molverhältnis von Ester II zu Wasser beträgt hierbei vorteilhaft 1 : 0,05
05 bis 1 : 20, insbesondere 1 : 0,1 bis 1 : 5.

Die Umsetzung kann in der Gasphase oder in der flüssigen Phase, gegebenenfalls auch unter Mitverwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt werden. Als Verdünnungsmittel sind z.B. Lösungsmittel geeignet, die unter 10 den Reaktionsbedingungen vollständig oder weitgehend inert sind, z.B. Ether wie Dioxan oder Tetrahydrofuran. Vorzugsweise wird in der Gasphase gearbeitet, sofern gut verdampfbare Ausgangsstoffe vorliegen.

Die Umsetzung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich als Festbettreaktion mit Festbettkatalysatoren, beispielsweise in Sumpf- oder Riesel- fahrweise in der Flüssig- oder Gasphase oder als Wirbelbettreaktion mit in auf- und abwirbelnder Bewegung befindlichen Katalysatoren in der Gasphase oder aber mit in der Flüssigphase suspendierten Festbettkatalysatoren durchgeführt werden.
20

Die Umsetzung findet bei Temperaturen von 150 bis 450°C, vorzugsweise bei 200 bis 400°C, insbesondere 300 bis 345°C statt. Im allgemeinen wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, schwach verminderten oder schwach erhöhten Druck, z.B. bis zu 20 bar
25 anzuwenden. Die Katalysatorbelastung liegt im allgemeinen bei 0,01 bis 40, vorzugsweise 0,1 bis 20 g Ester II je Gramm Katalysator und Stunde.

Die Umsetzung in der Flüssigphase wird beispielsweise so durchgeführt, daß man ein Gemisch aus dem Ester und gegebenenfalls Wasser in Gegenwart 30 eines suspendierten Festbettkatalysators auf die gewünschte Reaktions- temperatur erhitzt. Nach Ablauf der notwendigen Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und der Katalysator, z.B. durch Filtration, entfernt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend zur Gewinnung des Ketons bzw. des unumgesetzten Esters fraktionierend destilliert.
35

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Gasphase sieht z.B. so aus, daß man ein Gemisch aus dem Ester und Wasser zunächst verdampft und dann, gegebenenfalls zusammen mit einem Inertgas, wie Stickstoff, Kohlendioxid oder Argon, bei der gewünschten Reaktions- 40 temperatur gasförmig in eine in auf- und abwirbelnder Bewegung befindliche Katalysatorschicht einleitet. Der Reaktionsaustrag wird mittels geeigneter Kühlvorrichtungen kondensiert und anschließend durch fraktioni- nierende Destillation aufgearbeitet. Unumgesetzter Ester kann zurückge- führt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der zyklischen Ketone, wie Cyclopentanon besitzt gegenüber den bekannten Verfahren den Vorteil, daß man das Produkt in einem Reaktionsschritt aus den einfach zugänglichen Estern mit hoher Ausbeute und Selektivität erhält.

05

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen zyklischen Ketone sind wertvolle Zwischenprodukte. So läßt sich z.B. aus Cyclopentanon durch reduktive Aminierung Cyclopentylamin herstellen, das für die Synthese von Pflanzenschutzmitteln und Pharmazeutika von Interesse ist.

10

Beispiel 1

Pro Stunde wurden 10 ml Adipinsäuredimethylester (DMA) in einen Verdampfer gepumpt und von dort gasförmig zusammen mit 3 l Stickstoff bei 15 300 bis 450°C über 15 ml des in der Tabelle I bezeichneten Katalysators geleitet. Die gasförmigen Reaktionsausträge wurden in Kühlfallen kondensiert, gewogen und gaschromatografisch analysiert. In der Tabelle I ist die Zusammensetzung der Reaktionsausträge in Abhängigkeit von der Temperatur nach jeweils 4 h Versuchszeit angegeben.

20

Tabelle I

	Nr. Katalysator	Temperatur [°C]	Cyclopentanon	DMA
			[mol.-%]	[mol.-%]
25	1 10 g γ -Alumimumoxid	320	48	38
	2 10 g δ -Alumimumoxid	400	63	6
	3 10 g γ -Alumimumoxid + 5 % Phosphorsäure	350	45	39
30	4 10 g Siliciumdioxid	450	26	57
	5 26 g Zinkoxid	350	26	50
	6 23 g Titandioxid	400	27	43

Beispiel 2

Pro Stunde wurden 13 ml eines Gemisches aus DMA, Methanol und Wasser (78,5 Gew.-% DMA, 13,5 Gew.-% Methanol und 8 Gew.-% Wasser, Molverhältnis DMA : H₂O = 1 : 1) in einen Verdampfer gepumpt und von dort zusammen mit 40 3 l Stickstoff bei Temperaturen von 300 bis 450°C über 15 ml Katalysator geleitet. Die gasförmigen Reaktionsausträge wurden in Kühlfallen konden-

0251111

O.Z. 0050/38528

- 5 -

BASF Aktiengesellschaft

siert, gewogen und gaschromatografisch analysiert. In der Tabelle II sind die verwendeten Katalysatoren sowie die Zusammensetzung der Reaktionsausträge angegeben.

05 Tabelle 2

Nr.	Katalysator	Temperatur [°C]	Cyclopentanon [mol.-%]	DMA [mol.-%]
10				
1	10 g γ -Aluminumoxid	340	74	16
2	10 g γ -Aluminumoxid	350	69	7
3	23 g Titandioxid	400	60	19
4	10 g Magnesiumoxid	400	58	8
15	5 10 g Cobaltoxid (20 %) auf Kieselgel	350	70	8
6	10 g Bleioxid (75 %)/ Magnesiumoxid (25 %)	400	43	49
7	10 g Lithiumoxid (13,5 %)/ Magnesiumoxid	400	62	32
20	8 10 g Zinndioxid (20 %) auf Magnesiumoxid	350	43	42
9	10 g Cäsiumoxid (13,5 %) auf Kieselgel	350	60	11
25				

Beispiel 3

Pro Stunde wurden 100 ml DMA bei 300°C verdampft und mit 30 l Stickstoff 30 Ober 200 g (300 ml) γ -Aluminumoxid (4-mm-Stränge), (Reaktionstemperatur 320°C) geleitet. Der gasförmige Reaktionsaustrag wurde über eine Versuchszeit von 7,5 h in Kühlfallen kondensiert (Gesamtzulauf-DMA: 805 g; Gesamtaustrag: 569 g; Zusammensetzung des Austrages nach quantitativer GC-Analyse: 32 Gew.-% Cyclopentanon, 52 Gew.-% DMA) und anschließend fraktionierend destilliert.

Auf diese Weise isolierte man 162 g (42 % d.Th.) reines Cyclopentanon vom Sdp. 129 bis 131°C. Zusätzlich wurden noch 297 g (37 % d.Th.) unumgesetztes DMA vom Sdp. 73 bis 85°C/2 mbar zurückhalten.

Beispiel 4

Pro Stunde wurden 10 ml Adipinsäuremonomethylester (Sdp. 162°C/10 mbar) in einen Verdampfer gepumpt und von dort gasförmig zusammen mit 3 l Stickstoff bei 320°C über 10 g (15 ml) γ -Aluminiumoxid (4-mm-Stränge) geleitet. Der gasförmige Reaktionsaustrag wurde über eine Versuchszeit von 10 h in Kühlfallen kondensiert, gewogen und gaschromatografisch analysiert. (Gesamtzulauf an Monoester: 109 g; Gesamtaustrag: 79 g; Zusammensetzung des Austrags: 42 Gew.-% Cyclopentanon (entsprechend einer Ausbeute von 58 % d.Th.), 30 Gew.-% DMA und 4 Gew.-% Monoester).

Beispiel 5

Pro Stunde wurden 13 ml eines Gemisches aus DMA, Methanol und Wasser - (78,5 Gew.-% DMA, 13,5 Gew.-% Methanol und 8 Gew.-% Wasser, Molverhältnis DMA : H₂O = 1 : 1) in einen Verdampfer gepumpt und von dort zusammen mit 3 l Stickstoff in vier Versuchsreihen bei 300, 320, 330 und 340°C über 10 g (15 ml) γ -Aluminiumoxid (4-mm-Stänge) geleitet. Die gasförmigen Reaktionsausträge wurden in Kühlfallen kondensiert, gewogen und gaschromatografisch analysiert. Nach Versuchsende wurden die Austräge der einzelnen Versuchsreihen jeweils vereinigt und gaschromatografisch analysiert. Die Tabelle III zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

Tabelle III

25

DMA-

Vers.-Nr.	Temp.	Versuchszeit	Zulauf	Austrag	Cyclopentanon	DMA	Umsatz	Sel.
-----------	-------	--------------	--------	---------	---------------	-----	--------	------

	[°C]	[h]	[g]	[g]	[mol-%]	[mol-%]	[%]	[%]
--	------	-----	-----	-----	---------	---------	-----	-----

30	1	300	168	1778	1963	24	66	34	71
	2	320	216	2366	2533	30	59	41	73
	3	330	192	1805	1571	60	29	71	85
	4	340	72	642	464	49	11	89	55

35

Der Reaktionsaustrag von Vers.-Nr. 2 (320°C) wurde folgendermaßen aufgearbeitet: Zunächst wurden im Vakuum die leichtersiedenden Anteile (Cyclopentanon, Methanol, Wasser) abgezogen. Nach Zugabe von NaCl wurde die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase bei Normaldruck fraktionierend destilliert. Ausbeute nach Destillation: 211 g (19 % d.Th.) Cyclopentanon.

Der Reaktionsaustrag von Vers.-Nr. 3 (330°C) wurde folgendermaßen aufgearbeitet: Zunächst wurden im Vakuum die leichtersiedenden Anteile (Cyclopentanon, Methanol, Wasser) abgezogen und mit Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit wenig Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Auskreisen des Wassers mit Dichlormethan weitgehend getrocknet und anschließend bei Normaldruck fraktionierend destilliert. Ausbeute nach Destillation: 470 g (54 % d.Th.) Cyclopentanon.

10 Beispiel 6

Pro Stunde wurden 150 ml DMA und 33 ml Wasser (Molverhältnis DMA : $\text{H}_2\text{O} = 1 : 2$) bei ca. 300°C verdampft und mit 30 l Stickstoff über 200 g (300 ml) γ -Aluminiumoxid (4 mm Stränge; Katalysator aus Versuch 6) (Reaktionstemperatur 320°C) geleitet. Der gasförmige Reaktionsaustrag wurde über eine Versuchszeit von 8 h in Kühlfallen kondensiert. (Gesamtzulauf-DMA: 1208 g; Gesamtaustrag: 1069 g; Zusammensetzung des Austrages nach quantitativer GC-Analyse: 31 Gew.-% Cyclopentanon, 26.5 Gew.-% DMA).

Zur Aufarbeitung wurden die leichtersiedenden Anteile des Reaktionsaustrages (Cyclopentanon, Wasser, Leichtsieder wie Dimethylether und Methanol) im Vakuum abgezogen und mit Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit wenig Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Auskreisen des Wassers mit Dichlormethan weitgehend getrocknet und anschließend bei Normaldruck fraktionierend destilliert. Ausbeute nach Destillation: 300 g (51 % d.Th.) Cyclopentanon.

Beispiel 7

Pro Stunde wurden 150 ml DMA und 33 ml Wasser (Molverhältnis DMA : $\text{H}_2\text{O} = 1 : 2$) bei ca. 300°C verdampft und mit 60 l Stickstoff über 300 g (380 ml) γ -Aluminiumoxid-Wirbelkontakt (Korngröße 0,14 – 0,315 mm) (Reaktionstemperatur $330 - 360^{\circ}\text{C}$) geleitet. Der gasförmige Reaktionsaustrag wurde jeweils in Kühlfallen kondensiert und gaschromatografisch analysiert. Die Tabelle IV fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle IV

Vers.-Nr.	Temp. [°C]	Versuchs- zeit [h]	Zulauf [g]	Austrag [g]	DMA-		Umsatz [%]	Sel. [%]
					Cyclopentanon [mol-%]	DMA [mol-%]		
05	1	330	4,5	730	758	54	40	60
	2	350	3	490	437	77	13	87
10	3	360	6,5	1079	837	80	2	98
								82

Beispiel 8

Pro Stunde wurden 10 ml eines Gemisches aus 1,7-Hexandisäuredimethyl-
 ester, Methanol und Wasser (79 Gew.-% Diester, 13,4 Gew.-% Methanol und
 7,6 Gew.-% Wasser, Molverhältnis Diester: H₂O = 1 : 1) in einen Ver-
 dampfer gepumpt und von dort zusammen mit 3 Litern Stickstoff über 10 g
 (15 ml) Katalysator (Korngröße 0,5 mm) geleitet. Die gasförmigen Reak-
 tionsausträge wurden in Kühlfallen kondensiert, gewogen und gaschromato-
 grafisch analysiert. Die Tabelle V zeigt die Ergebnisse.

Tabelle V

Nr.	Temp. [°C]	Versuchs- zeit [h]	Zulauf [g]	Austrag [g]	Diester-		Umsatz [%]	Sel. [%]	Kat
					Cyclohexanon [mol-%]	Diester [mol-%]			
25	1	340	30	253	270	35	58	42	A
	2	350	24	188	186	35	54	65	B
30	3	400	24	188	209	70	30	70	C
	4	370	24	188	220	20	63	37	D

- Katalysator A: γ -Aluminiumoxid
 35 Katalysator B: Cobaltoxid (20 %)/Kieselgel (80%)
 Katalysator C: Lithiumoxid (13,5 %)/Magnesiumoxid (86,5 %)
 Katalysator D: Cäsiumoxid (13,5 %)/Kieselgel (86,5 %)

Beispiel 9

40 Pro Stunde wurden 10 ml eines Gemisches aus 1,8-Octandisäuredimethyl-
 ester, Methanol und Wasser (71 Gew.-% Diester, 22,6 Gew.-% Methanol und
 6,4 Gew.-% Wasser, Molverhältnis Diester : H₂O = 1 : 1) in einen Ver-

0251111

O.Z. 0050/38528

- 9 -

BASF Aktiengesellschaft

dampfer gepumpt und von dort zusammen mit 3 Litern Stickstoff über 10 g (15 ml) Katalysator (Korngröße 0,5 mm) geleitet. Die gasförmigen Reaktionsausträge wurden in Kühlfallen kondensiert, gewogen und gaschromatografisch analysiert. In Tabelle VI sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

05

Tabelle VI

Nr.	Temp.	Versuchs-zeit	Diester		Cycloheptanon	Diester	Umsatz	Sel. Kat
			[°C]	[h]				
10	1	340	24	161	208	14	66	34 41 A
	2	350	14	94	104	13	67	33 39 B
15	3	350	20	136	177	27	54	46 59 C

Katalysator A: γ -Aluminiumoxid

Katalysator B: Cobaltoxid(20 %)/Kieselgel (80 %)

Katalysator C: Calciumoxid(18,6 %)/Kieselgel (86,5 %)

20

Beispiel 10

Pro Stunde wurden 50 ml 1,7-Hexandisäuredimethylester und 33 ml Wasser bei ca. 300°C verdampft und mit 100 l Stickstoff über 300 g (380 ml) γ -Aluminiumoxid-Wirbelkontakt, Korngröße 0,14 – 0,315 mm) (Reaktions-temperatur 345°C) geleitet. Der gasförmige Reaktionsaustrag wurde in Kühlfallen kondensiert und gaschromatografisch analysiert. Tabelle VII zeigt das Ergebnis.

Tabelle VII

35	Versuchszeit	Diester-		Cyclohexanon	Diester	Umsatz	Sel.	
		[h]	Zulauf					
		6	287	453	85	12	88	96

Beispiel 11

40 Pro Stunde wurden 50 ml 1,8-Octandisäuredimethylester und 33 ml Wasser bei ca. 300°C verdampft und mit 100 l Stickstoff über 300 g (380 ml) γ -Aluminiumoxid-Wirbelkontakt Korngröße 0,14 – 0,315 mm) (Reaktions-temperatur 345°C) geleitet. Der gasförmige Reaktionsaustrag wurde in

O.Z. 0050/38528

- 10 -

BASF Aktiengesellschaft

Kühlfallen kondensiert und gaschromatographisch analysiert. Tabelle VII zeigt das Ergebnis.

05 Tabelle VIII

	Versuchszeit [h]	Diester- Zulauf [g]	Austrag [g]	Cycloheptanon [mol-%]	Diester [mol-%]	Umsatz [%]	Sel. [%]
10	6	299	487	29	42	58	50

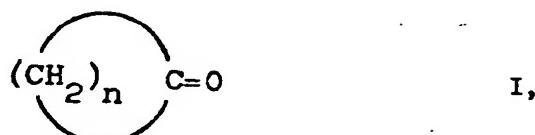
Beispiel 12

In einem Wirbelschichtreaktor, der im unteren Teil eine Verteilerplatte für das Reaktionsgas und im oberen Teil eine Abscheidevorrichtung für Katalysatorstaub enthielt, wurden 750 Volumenteile (490 Gewichtsteile) γ -Aluminiumoxid der Körnung 0,06 bis 0,2 mm als Katalysator eingefüllt. Der Katalysator wurde mit 75 000 Volumenteilen Stickstoff aufgewirbelt und auf 340°C erhitzt. Je Stunde wurden 316 Gewichtsteile DMA und 20 66 Gewichtsteile Wasser im Stickstoffstrom bei 290°C verdampft und bei 340°C durch die Katalysatorschicht geleitet. Insgesamt wurden 25 3 240 Gewichtsteile DMA eingesetzt. Durch Kondensation und durch Auswaschen des Abgases mit Methanol wurden 3 179 Gewichtsteile Rohprodukt erhalten, in welchem 1 312 Gewichtsteile Cyclopentanon und 51 Gewichtsteile DMA neben Wasser und Methanol enthalten waren. Die Ausbeute, bezogen auf umgesetztes DMA, betrug 85,2 Mol-%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung zyklischer Ketone der Formel

05



10 in der n eine ganze Zahl von 4 bis 6 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man aliphatische Dicarbonsäureester der Formel



15 in der n die obengenannte Bedeutung hat und R¹ und R² für Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylreste mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, Aralkyl- oder Arylreste stehen und R² zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann, bei Temperaturen von 150 bis 450°C an festen oxidischen Katalysatoren umgesetzt.

20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Oxide von Elementen der I. bis V. Hauptgruppe, der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente oder Oxide der Seltenen Erdmetalle verwendet.

25 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zinkoxid oder Titandioxid verwendet.

30 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Magnesiumoxid, Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid verwendet.

35 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Aluminiumoxid verwendet.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung der Ester (II) unter Zusatz von Wasser durchführt, wobei ein Molverhältnis von II zu Wasser von 1 : 0,05 bis 1 : 20, insbesondere 1 : 0,1 bis 1 : 5 gewählt wird.

40

0251111

O.Z. 0050/38528

12

BASF Aktiengesellschaft

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die erfindungsgemäße Umsetzung im Wirbelbett durchführt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 300 bis 345°C vornimmt.
05

This Page Blank (uspto)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(19)

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 251 111
A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87108938.9

(51) Int.Cl.³: C 07 C 45/54

(22) Anmeldetag: 23.06.87

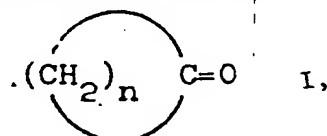
C 07 C 49/395, C 07 C 49/40- 3

C 07 C 49/413

(30) Priorität: 01.07.86 DE 3622012

(72) Erfinder: Fischer, Rolf, Dr.
Bergstrasse 98
D-6900 Heidelberg(DE)(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.01.88 Patentblatt 88/1(72) Erfinder: Franzischka, Wolfgang, Dr.
Flomersheimer Strasse 36
D-6710 Frankenthal(DE)(88) Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 21.09.88(72) Erfinder: Kummer, Rudolf, Dr.
Kreuzstrasse 6
D-6710 Frankenthal(DE)(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL(72) Erfinder: Schneider, Heinz-Walter, Dr.
Bruesseler Ring 43
D-6700 Ludwigshafen(DE)(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)(72) Erfinder: Vagt, Uwe, Dr.
Paul-Neumann-Strasse 44
D-6720 Speyer(DE)(72) Erfinder: Decker, Martin, Dr.
Maria-Stuart-Strasse 21
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung zyklischer Ketone.



in der n eine ganze Zahl von 4 bis 6 bedeutet, durch Umsetzung aliphatischer Dicarbonsäureester der Formel



I,

in der n die obengenannte Bedeutung hat, R¹ und R² für Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylreste stehen und R² zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann, bei Temperaturen von 150 bis 450°C an festen oxidischen Katalysatoren.

II,

EP 0 251 111 A3

0251111



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 8938

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betitlt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	DE-B-1 768 138 (BASF) * Anspruch * ---	1-3	C 07 C 45/54 C 07 C 49/395 C 07 C 49/403 C 07 C 49/413
Y	DE-C-1 025 872 (BASF) * Anspruch * ---	1	
Y	US-A-2 863 923 (N.M. BORTNICK) * Ansprüche 1,3 * ---	1-3	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 61, Nr. 11, 1964, Spalte 13179a-d, Columbus, Ohio, US; M.B. TUROVA-POLYAK et al.: "Ketones from acids in the presence of neodymium and erbium oxides", & NEFTEKHIMIYA 1964, 4(4), 603-608 -----	1,2	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.4)			
C 07 C 45/54 C 07 C 49/395 C 07 C 49/403 C 07 C 49/413			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
BERLIN		08-06-1988	KNAACK
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		